

# 万能发泡剂 OBSH 的合成与应用

黎四芳 蔡兰珍 \*

(厦门大学化学工程系, 福建 厦门 361005; \* 厦门市精化科技有限公司, 福建 厦门 361005)

**摘要** 综述了 4,4'-氧代双苯磺酰肼的合成方法及进展, 简述了该发泡剂在塑料橡胶领域的应用情况。

**关键词** 4,4'-氧代双苯磺酰肼 4,4'-氧代双苯磺酰氯 发泡剂

## Preparation and Application of Blowing Agent OBSH

LI Sifang Cai Lanzhen

(Dept. Of Chemical Engineering, Xiamen Univ. Fujian Xiamen, 361005, China;  
Xiamen Fine Chemical Technology Co. Ltd, Fujian Xiamen, 361005, China)

**Abstract** This paper reviews the progress in preparation of 4,4'-Oxybis Benzene Sulfonyl Hydrazide. Its application in rubber and plastics is also discussed.

**Key words** 4,4'-Oxybis Benzene Sulfonyl Hydrazide 4,4'-Oxybis Benzene Sulfonyl chloride blowing agent

发泡剂 OBSH, 化学名为 4,4'-氧代双苯磺酰肼 (4,4'-Oxybis Benzene Sulfonyl Hydrazide), 广泛用于塑料、塑料与橡胶共混物及各种合成橡胶<sup>[1]</sup>。该产品为白色结晶粉末, 分解温度为 150~160, 发气量为 125 mL/g。OBSH 可在很窄的温度范围内、很短的时间内急速分解产生大量无毒无气味的氮气和在水蒸气, 其分解机理系磺酰肼基内部发生氧化还原反应, 磺酰基进行还原, 具有吸热特征, 肼基进行氧化, 释放热量, 两者互相补偿, 因而发泡过程热量适中。OBSH 的发泡特征是气孔结构微细均匀, 无着色性, 分解残渣不污染制品。我国目前虽有少量生产, 但由于技术不成熟, 产量和质量极不稳定, 因而 OBSH 还主要依赖进口。由于价格较高, 影响了其应用范围, 如何降低产品成本是助剂开发者的主要研究方向。

### 1 OBSH 的合成

OBSH 的合成以二苯醚为原料。将二苯醚磺化和氯化得到中间体 4,4'-氧代双苯磺酰氯 (OBSC), 然后与水合肼反应而制得 OBSH。由于二苯醚被取代的位置不同, 例如产生邻位和间位的副产物, 可造

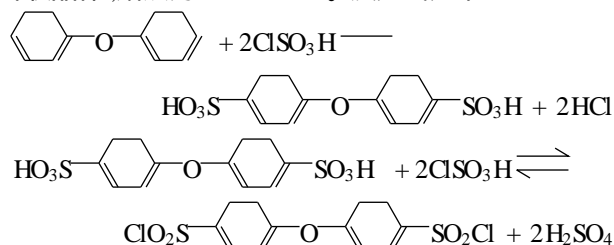
成最终产品的热稳定性有差别<sup>[2]</sup>。因此, 控制二苯醚磺化和氯化反应工艺条件是关键。

#### 1.1 中间体 4,4'-氧代双苯磺酰氯 (OBSC) 的合成

OBSC 的合成是发泡剂 OBSH 合成的关键步骤, 对最终产品的质量和收率影响较大。根据二苯醚磺化和氯化方法的不同, 目前有两种合成方法: 氯磺酸和硫酸法。反应机理都是二苯醚先被磺化生成一种中间体二苯醚二磺酸, 然后在基团  $-\text{SO}_2\text{OH}$  上的  $-\text{OH}$  被  $-\text{Cl}$  取代而生成 OBSC。

##### 1.1.1 氯磺酸法

二苯醚与过量的氯磺酸 (物质的量比为 1:6) 在常温下反应 2 h 即得到 OBSC, 收率 88%。重结晶后得到无色针状晶体, 熔点为 128~129。反应式如下:



后一反应式为平衡反应, 若能使反应生成的硫酸

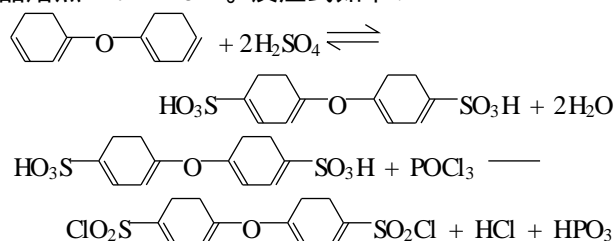
收稿日期: 2003-11-07

作者简介: 黎四芳 (1965~) 博士, 教授, 研究方向: 精细化工研究开发, E-mail: sli@jingxian.xmu.edu.cn

进一步转化,则可使反应平衡向右移动,有利于反应进行完全。将氯磺酸分两批投加,并加入碱金属盐如 NaCl、KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等,可使 OBSC 的收率提高到 94.6 %<sup>[3]</sup>。加入尿素等含氮化合物或脂肪酸,可分别将 OBSC 的收率提高到 94.1 %<sup>[4]</sup>和 92.7 %<sup>[5]</sup>,并控制反应的激烈程度。二苯醚在二甲基甲酰胺存在下与氯磺酸反应,可使 OBSC 的收率提高到 91.2 %<sup>[6]</sup>。三氧化硫的二甲基甲酰胺溶液与二苯醚反应,再与氯磺酸反应,OBSC 的收率可达 91.5 %,并且可显著减少氯磺酸的用量<sup>[7,8]</sup>。分离 OBSC,将产生大量的酸性废水。为了解决环保问题和提高产品效率,有人提出了闭路循环工艺,即分离 OBSC 后的滤液,用氢氧化钠中和,冷却结晶析出硫酸钠,作为副产品。滤液循环使用,从而实现废水零排放,并使 OBSC 的收率提高到 92 %<sup>[9]</sup>。

### 1.1.2 硫酸法

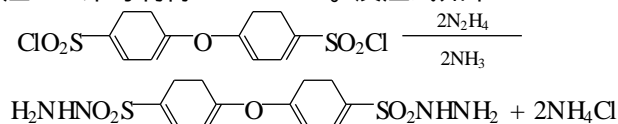
二苯醚先用浓硫酸磺化,然后再用三氯氧磷或三氯化磷氯化而制得 OBSC,收率最高可达 99 %<sup>[10]</sup>,产品熔点 127 ~ 128 。反应式如下:



前一反应式是平衡反应,体系内有水生成。为使反应进行完全,通常在真空下操作,以除去反应生成的水,而且除水后也有利于下一步的氯化。磺化反应温度一般为 115 ~ 135 ,反应时间为 3 ~ 5 h。为使磺化完全,浓硫酸应过量,但也不宜过量太多,否则会影响下一步的氯化。这是因为浓硫酸含有水分,不易除去,而三氯氧磷遇水即分解为磷酸和氯化氢。氯化反应在常压回流温度(100 ~ 110 )下进行,反应时间 2 ~ 3 h,三氯氧磷应过量。

### 1.2 OBSC 的胍代

OBSC 与过量的水合肼和氨水在 30 ~ 40 下反应 3 h 即可制得 OBSH<sup>[11,12]</sup>。反应式如下:



反应过程中有 1/2 的胍与反应生成的 HCl 结合

成盐酸胍,而不能与 OBSC 反应生成目标产物 OBSH。氨水的作用在于使盐酸胍中的胍游离出来,并中和盐酸。游离出来的胍继续与 OBSC 反应。通常有两种操作方式:一种是先将水合肼和氨水混合后再加入到 OBSC 的悬浮液中;另一种是先加水合肼,再加氨水。两种操作方式下 OBSH 的收率和纯度略有不同,前一种操作方式下,OBSC 的收率 93 %,纯度 87 %;后一种操作方式下,OBSC 的收率 92 %,纯度 91 %。采用氢氧化钾代替氨水,可提高 OBSH 的纯度和收率,并减少水合肼的用量,但反应液的 pH 值不易控制<sup>[13]</sup>。

## 2 OBSH 的应用

OBSH 是磺酰胍类最常用的发泡剂,其用量仅次于发泡剂 AC 和发泡剂 H,居第 3 位。OBSH 适用于聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、ABS 树脂、NBS 树脂、环氧树脂(ER)和酚醛树脂(PF)等多种塑料和 EPDM 挡风条、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和天然胶等泡沫制品,以及其它发泡剂性能无法满足的场合。也可用于橡胶-树脂掺混料。由于具有良好的绝缘性,用于电线电缆的制造具有显著的优势。在一定的条件下,能起到发泡和硫化的双重作用,并能获得很好的平衡。

OBSH 分解放热小,有利于控制厚层 PVC 闭孔发泡,不至于积聚热量造成中心焦化,分解物也不催化乙烯基的分解,能制得尺寸稳定性好和质量好的浅色海绵。

OBSH 可与发泡剂 AC 组成复合发泡剂,广泛用于发泡 PVC 板材和管材。

### 参考文献

- [1] Gichter R, Müller H, Plastics Additives, Hanser Publisher, 1984, 619 ~ 638
- [2] 朱旭东. 天然气化工, 1997(22): 45 ~ 47
- [3] Hirose Yoshio, JP 7 436 652, 1974
- [4] Ehama Takayuki, JP 7 445 034, 1974
- [5] Ehama Takayuki, JP 7 445 035, 1974
- [6] Tsuji Kazuharu, JP 7 613 744, 1976
- [7] Okuse Kazuo, JP 7 613 743, 1976
- [8] Guenter A., EP 0 053 314, 1982
- [9] Motokawa Hiroshi, JP 7 691 230, 1976
- [10] Sato Noriaki, JP 85 156 662, 1985
- [11] Schoene D. L., US 2 552 065, 1951
- [12] Sundholm N. K., US 2 640 853, 1953
- [13] Stempel G. H., US 2 830 086, 1958